

66
24.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

"ESTUDIO DE ELECTORREDUCCION DE CO₂ CON
CODEPOSITO DE Cu"

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A
ALEJANDRO GARCIA VERA



MEXICO. D. F.

1997

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE PROF:
VOCAL PROF:
SECRETARIO PROF:
1 er. SUPLENTE PROF:
2 do. SUPLENTE PROF:

MIGUEL SALOMA TERRAZAS
MARÍA MAGDALENA ALVAREZ RUIZ
AURORA RAMOS MEJIA
LUIS FARRERA GAMBOA
ANA ISABEL CARRANCO PEREZ

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO.
FISICOQUIMICA DE SEMICONDUCTORES
LABORATORIO 112
FACULTAD DE QUIMICA

ASESOR DEL TEMA:



AURORA DE LOS ANGELES RAMOS MEJIA

SUPERVISOR TECNICO:



ALMA LETICIA CARRERA SANCHEZ

SUSTENTANTE:



ALEJANDRO GARCÍA VERA

ESTA TESIS ESTA DEDICADA ESPECIALMENTE A LAS DOS PERSONAS MÁS IMPORTANTES DE MI VIDA, QUIEN CON SU ESFUERZO Y COMPRENSIÓN HAN HECHO DE MI LO QUE HASTA HOY HE LOGRADO: MIS PADRES.

GRACIAS SALVADOR GARCÍA BAZÁN POR TU CARIÑO, TU APOYO, TU AMISTAD, TU RESPETO Y CONFIANZA.

GRACIAS JOSEFINA VERA RAMÍREZ TU SABES LO IMPORTANTE QUE ERES PARA MÍ, POQUE EN TI ENCONTRE EL SIGNIFICADO DE LO QUE ES ESFUERZO, TRABAJO, SUPERACIÓN, AMOR Y CORAJE POR SALIR ADELANTE. ERES SUPERIOR.

SI DIOS ME DIERA LA OPORTUNIDAD DE ELEGIR A MIS PADRES, NO DUDARÍA EN ESCOGER A USTEDES NUEVAMENTE.

A EMILIO, SALVADOR, JUAN CARLOS, PATRICIA, NADLLELI, JOSEFINA Y MARIANA, NUESTRAS INDIVIDUALIDADES HACEN DE NOSOTROS AL MEJOR EQUIPO, LOS MEJORES HERMANOS Y LOS MEJORES AMIGOS; QUE NADA DETENGA SU CAMINO AL ÉXITO, HECHENLE GANAS USTEDES PUEDEN.

SALVADOR GARCÍA VERA SI TU LO QUIERES TU LO PUEDES, YO CONFIO EN TI Y SE QUE LO LOGRARAS.

**D. ANDREA BAZÁN MORALES, TU EXPERIENCIA Y SABIDURÍA ES TAN GRANDE
COMO EL CARÍÑO QUE TE TENGO.**

A LA MEMORIA DE MI ABUELA SIMONA RAMÍREZ GONZALEZ.

**A MIS TIOS: OLGA, TERESITA, EVARISTO Y VICTOR M., POR TODO EL TIEMPO QUE
ME HAN DEDICADO, POR CREER EN MÍ Y POR TRANSMITIRME SU SABIDURÍA Y
CARIÑO.**

A ROBERTO VARGAS PATLAN, MI GRAN PROFESOR.

A PATRICIA JUAREZ, IVAN FRANCO, ARMINDA REA, GRACIELA LEÓN.

**A LOS NUEVOS MIEMBROS DE LA FAMILIA GARCÍA VERA: ALEXIA Y P. EMILIO,
VICTOR SERVANDO, ALEJANDRA DEL RAYO Y FLOR ARMINDA.**

A TODOS LOS VERA.

A LA M. EN C. AURORA RAMOS MEJÍA QUE GRACIAS A SU APOYO HE CONSEGUIDO REALIZAR ESTE TRABAJO.

GRACIAS AURORA TU TAMBIEN HAZ CREIDO EN MÍ.

A LOS PROFESORES: MAURICIO CASTRO, SILVIA TEJADA, ANA CARRANCO Y LETICIA CARRERA, ASÍ COMO A LA SEÑORA Ma. LUISA DÍAZ.

A MIS AMIGOS:

I.Q. MAGDALENA GOMEZ BOBADILLA. GRACIAS POR TU APOYO INCONDICIONAL.

Q.F.B LENIN PAVÓN ROMERO.

I.Q HELIOS PORTILLO PEREZ.

C.D ARMANDO ROMERO DÍAZ.

UN AGRADECIMIENTO ESPECIAL A:

EMILIO GARCÍA BAZÁN	DIF
SALVADOR GARCÍA VERA	SHCP
J. ALBERTO ESCALONA BARRERA	SHCP
OLGA GARCÍA BAZÁN	SHCP
LETICIA CARRERA SANCHEZ	F.Q.
PEDRO MEXIA	I.F.
JOSÉ REYES GASGA	I.F.
ARMINDA REA LOPEZ	

POR EL APOYO BRINDADO PARA LA REALIZACIÓN DE ESTA TESIS.

I
INDICE

CAPÍTULO		PAGINA
I	INDICE	1
	RESUMEN	2
	HIPÓTESIS Y OBJETIVOS	3
II	INTRODUCCIÓN	4
III	CONCEPTOS BÁSICOS	8
IV	FUNDAMENTOS DE VOLTAMETRÍA Y ELECTRODO DE DISCO ROTATORIO	19
V	INVESTIGACIONES PREVIAS	25
VI	PARTE EXPERIMENTAL	40
VII	RESULTADOS	52
VIII	CONCLUSIONES	74
IX	BIBLIOGRAFÍA	77

RESUMEN

La importancia en la reducción del CO_2 es que este reactivo, muy común en el medio ambiente y que ha provocado cambios en las condiciones climáticas, podría ser disminuido transformándolo en productos combustibles o en materia prima de reacciones de interés industrial.

Se estudia la cinética de reducción para poder plantear mecanismos de reacción.

La reducción electroquímica del CO_2 en solución acuosa con electrodos de cobre y codepósito de cobre ha sido estudiada bajo condiciones potencioestáticas de -0.38V a -2.00V/SCE , y una temperatura promedio de 5°C . En el estudio se trataron de reproducir algunos resultados de investigaciones previas, en las cuales se obtenían CH_4 y C_2H_4 como principales productos. Este proceso de electrorreducción del CO_2 hace que el electrodo sufra con el tiempo un envenenamiento en su superficie observable como una película fina de color negro. Esta película fue analizada por microscopia de barrido y de transmisión resultando ser un carbón amorfo de características similares al carbón grafito.

HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

HIPÓTESIS:

El electrodo de cobre en contacto con una solución de KHCO_3 es una interfase capaz de producir la reducción de CO_2 a un potencial determinado. Esta interfase sufre con el tiempo un proceso de envenenamiento que podría ser grafito.

OBJETIVOS:

- Preparar el cobre que servirá como electrodo de trabajo.
- Realizar varias pruebas con un gas inerte, para obtener un blanco comparativo en la reducción del CO_2 .
- Efectuar la electrorreducción del CO_2 , a distintas velocidades de barrido de potencial.
- Emplear la técnica del Electrodo de Disco Rotatorio acoplada con un barrido de potencial, para realizar la reducción del CO_2 con codepósito de Cu sobre la superficie del electrodo de trabajo, como una variante a experimentos anteriores.
- Confirmar el envenenamiento al electrodo de trabajo mencionado en investigaciones anteriores.
- Caracterizar la composición de dicho envenenamiento.

II INTRODUCCIÓN

Quizá uno de los principales problemas del ser humano es su poca capacidad de conciencia al tratar de comprender los cambios que sufre el medio ambiente. Algunas personas han comenzado a despertar su interés acerca de los problemas a los que se tienen que enfrentar los futuros habitantes del mundo. Estos problemas de materia ecológica se han incrementado conforme la evolución del hombre y la tecnología han avanzado. En esta época es muy común escuchar acerca del deterioro en la capa de ozono por parte de los fluorocarbonos; la destrucción de la flora y fauna de ríos y mares a causa de las descargas residuales de fábricas, y la contaminación que sufren los pobladores de las grandes ciudades por parte de fábricas y automóviles principalmente, a consecuencia de una mala combustión en sus procesos y motores.

Es aquí en donde se comienza a trabajar en los probables métodos que permitan evitar o reducir los altos índices de contaminación que se generan. Con esto se fomenta la concientización del no desperdicio del agua, reciclaje de materiales tales como el papel y el vidrio, rediseño de procesos en fábricas para aumentar la eficiencia de éstos, la utilización de convertidores catalíticos en los automotores para hacer una combustión total, etcétera.

Con todo esto los científicos han realizado distintos ensayos con diferentes técnicas para aprovechar algunos contaminantes del medio ambiente y transformarlos en materiales útiles para el ser humano; siendo la electroquímica una ciencia que proporciona opciones para estas transformaciones.

La celda electroquímica inventada por Alessandro Volta en 1800 es de hecho, una reinención. Excavaciones arqueológicas recientes en Oriente Próximo han descubierto lo que parece ser una celda electroquímica basada en electrodos de hierro y cobre. El dispositivo data de entre 300 a.C. y 300 d.C. Hay cierta evidencia de que ya por el 2500 a.C. los egipcios conocían la forma de galvanoplastiar objetos[1].

En la electrorreducción del CO_2 sobre metales y otras superficies tenemos la opción para hacer de este gas, un productor de combustible; así podemos disminuir la cantidad de éste en el medio ambiente por razones ecológicas para el futuro. Es bien sabido que la cantidad de dióxido de carbono en la atmósfera ha sido incrementado constantemente en años recientes, siendo un fenómeno que afecta el medio ambiente creando así el llamado efecto invernadero. La reducción electroquímica de CO_2 en soluciones acuosas y no acuosas sobre diferentes metales es reportada en diferentes artículos[2].

La evolución de las técnicas electroquímicas ha hecho que un gran número de investigadores propongan modelos experimentales para obtener de un gas muy común en nuestro medio ambiente, gases combustibles, que generalmente son obtenidos de restos fosiles.

Las técnicas electroquímicas en las que se impone el potencial sobre una celda y la corriente resultante es medida, son categorizados generalmente como métodos voltamétricos. Estos métodos difieren entre sí, por la forma en la que el potencial es aplicado a la celda, por el tipo de electrodo empleado y por el estado en el que se encuentra la solución (ya sea agitada o no).

Dentro de éstas, la voltimetría cíclica (VC) es quizás la más versátil técnica electroanalítica para el estudio de especies electroactivas[3]. Su versatilidad, combinada con su facilidad de uso, ha resultado en un uso extensivo en campos tales como la química inorgánica, la química orgánica y la bioquímica. La VC es con frecuencia el primer experimento empleado en un estudio electroquímico de un compuesto, de un material biológico o de la superficie de un electrodo. La efectividad de la VC resulta de su capacidad para detectar rápidamente el comportamiento redox sobre un amplio intervalo de potencial. El voltamograma resultante es análogo a un espectro convencional que transmite información como una función del potencial de barrido.

Este trabajo nace de la inquietud de transformar la materia, el saber que lo obtenido por otros investigadores se puede mejorar hasta perfeccionarse, el tener una visión amplia de lo que esta pasando en nuestro planeta y la gran oportunidad que nos brinda el aprovechar materia prima presente en la atmósfera, que tal vez para algunas personas no sea importante.

La presentación de este trabajo se basa en dos partes generales:

La primera parte, da información de conceptos básicos empleados en este trabajo, fundamentos de la voltametría cíclica como la técnica utilizada para el estudio de la reducción del CO_2 ; y la reproducción de diversos resultados y observaciones de los distintos investigadores que han seguido el estudio de reducción de CO_2 con electrodos de cobre.

La segunda parte, corresponde a la parte experimental. En ella se demostrarán los parámetros para que la reacción electroquímica sea óptima, el uso de la voltametría cíclica como la radiografía de nuestro experimento, la utilización de la técnica de electrodo de disco rotatorio acoplada a la voltametría, el análisis y observaciones de lo sucedido durante la experimentación, así como un proceso alterno que se lleva a cabo durante esta electroreducción, la cual es la formación de una película negra que se genera en la superficie del electrodo y se caracteriza por métodos electrónicos de microscopía llegando así a las conclusiones.

III CONCEPTOS BÁSICOS

Las siguientes definiciones son presentadas con el fin de familiarizarse con los conceptos fundamentales necesarios para la realización de un experimento electroquímico.

La electroquímica se define como la ciencia que trata de los cambios químicos producidos por la corriente eléctrica, y de la producción de la electricidad mediante la energía de reacciones químicas[4].

CELDA ELECTROQUÍMICA:

Una celda electroquímica es un dispositivo que puede producir trabajo eléctrico en el entorno, y en el interior de la celda tiene lugar una reacción química: "la reacción de la celda".

La celda electroquímica se representa mediante un diagrama que muestra tanto la forma oxidada y reducida de la sustancia electroactiva, como cualquier otra especie que pueda estar involucrada en la reacción del electrodo[5].

ELECTRODOS:

Todos los electrodos implican oxidación y reducción, pero el término electrodo de oxidación-reducción, ó electrodo redox, suele reservarse para el caso en que una especie existe en disolución en dos estados de oxidación.

El electrodo donde tiene lugar la oxidación se denomina ánodo; el electrodo donde tiene lugar la reducción se denomina cátodo[1].

POTENCIAL ELÉCTRICO:

El potencial eléctrico, en cualquier punto es el trabajo requerido para mover una carga positiva unitaria desde una distancia infinita hasta el punto en cuestión.

Cuando se aplica una diferencia de potencial a través de dos electrodos sumergidos en una disolución iónica, se produce un movimiento neto de los iones hacia uno u otro de los electrodos y hay una corriente eléctrica a través de la disolución[1].

CONDUCTANCIA:

La conductancia de las disoluciones iónicas es su capacidad para conducir la electricidad[5].

POLARIZACIÓN:

La polarización se lleva a cabo cuando la carga de las capas de disolución entran en contacto con los electrodos[5]. Cuando a través de un electrodo y una disolución circula una corriente intensa, la diferencia de potencial entre una y otra difiere del valor de equilibrio y a la diferencia entre estos dos valores se le da el nombre de polarización.

El conjunto del electrolito puede considerarse simplemente como un depósito de iones y un medio conductor. La descarga de un ion en el cátodo tendería a reducir la concentración de los iones en la película que envuelve dicho electrodo. En consecuencia, el potencial de éste, tiende a acumular su valor negativo, empezando la polarización catódica. Si aumenta el valor de la densidad de corriente, la concentración de iones en la película que envuelve a el catodo tenderá a disminuir este proceso, siendo en parte compensado por la difusión de iones de la masa del electrolito a la zona que rodea el cátodo[4].

DENSIDAD DE CORRIENTE (j):

Es la corriente por unidad de área[5].

PROCESOS ELECTROQUÍMICOS:

Los procesos electroquímicos prácticos se dividen en forma natural en procesos consumidores de potencia y productores de potencia. Los procesos industriales de preparación de electrolitos consumen potencia eléctrica y producen sustancias de alta energía. La galvanoplastia y el electrorrefinado de metales son procesos catódicos técnicos importantes.

Los procesos productores de potencia tienen lugar en la celda electroquímica; estos procesos consumen sustancias de alta energía y producen potencia eléctrica[5][1].

GALVANOSTEGÍA (ELECTRODEPOSITACIÓN).

Este concepto es importante conocerlo ya que, una de las variantes para el proceso de electrorreducción del CO_2 es el de revestir la superficie del electrodo con una película metálica para así obtener una superficie de mayor pureza.

La galvanostegía consiste en la producción de películas metálicas, sobre objetos de metal y, también, sobre un reducido número de artículos no metálicos. Estas películas son delgadísimos revestimientos de algún otro metal ó metales sobre la superficie primitiva del objeto. Otras veces la finalidad puede ser aumentar la resistencia contra la corrosión del metal primitivo alargando su vida industrial.

El metal que ha de construir el depósito ó película debe de disolverse en la solución electrolítica la cual ya debe presentar iones del metal, los cuáles se depositan sobre el objeto que se trata de recubrir (qué actua como cátodo). Esta disposición puede modificarse empleando un ánodo insoluble y entonces el metal que va a depositarse es proporcionado por una sal disuelta en el baño galvánico. Cuando se emplean ánodos solubles, la acción electroquímica del cátodo es inversa a la del ánodo. La fuerza electromotriz aplicada a los bornes del baño se invierte para vencer la resistencia óhmica de los ánodos, cátodos y sus conexiones, la del circuito externo, las diversas resistencias al contacto, la del propio baño, las polarizaciones de concentración en estos puntos, más las otras polarizaciones para producir el depósito del metal y diferencia entre los potenciales de disolución anódica y de depósito catódico del ion metálico que se extrae[4].

CONCEPTOS INTRODUCTORIOS A LAS TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN EMPLEADAS

ELECTRONES TRANSMITIDOS Y DIFRACTADOS.

Estos son los electrones del haz inicial que logran atravesar la muestra estudiada y llevan información sobre la estructura interna de la misma[6]. La formación de una imagen a partir de estos electrones es lo que constituye la microscopía electrónica de transmisión. La intensidad del haz transmitido aumenta cuando se incrementa la energía del haz incidente y disminuye cuando se aumenta el grosor de la muestra observada.

Por la descripción anterior de los fenómenos se infiere que hay dos maneras de formar una imagen. La primera consiste en enfocar el haz sobre un área muy reducida de la muestra y barrer la superficie de la misma, moviendo el haz y detectando en cada zona una intensidad promediada; esto es lo que se llama microscopía electrónica de barrido ("scanning microscopy"). La segunda consiste en iluminar un área relativamente grande de la muestra con un haz fijo y adaptar un sistema electro-óptico para la amplificación de la imagen, esto se conoce como una microscopía electrónica convencional.

Ambos sistemas pueden usarse en microscopía de transmisión y el instrumento adopta los nombres de microscopio electrónico de barrido-transmisión STEM y microscopio electrónico de transmisión convencional CTEM.

La imagen completa de la muestra se construye por medio de un generador de barrido que deflecta tanto el haz incidente como el haz del tubo de rayos catódicos sincrónicamente (aunque la desviación de este último es mayor), de manera que cada punto de área barrida de la muestra corresponde otro en la pantalla. La amplificación está dada como la razón entre el área barrida en la pantalla y el área cubierta por el haz incidente en la muestra.

FORMACIÓN DE LA IMAGEN EN UN MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE TRANSMISIÓN (TEM).

Si el haz electrónico al incidir sobre la muestra, suponiendo un sólido cristalino, se difracta, el microscopio puede operarse para que se produzca un patrón de difracción o una imagen del área iluminada por los electrones.

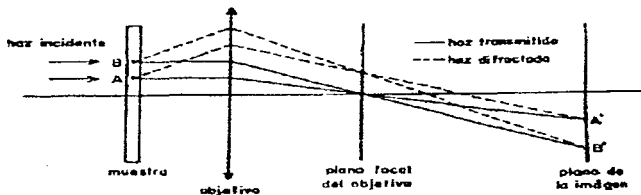


Fig. 2 Función de la lente objetiva.

La figura 2 muestra un haz de electrones incidiendo paralelo al eje óptico sobre la muestra. Como resultado tanto del haz transmitido (electrones que no se difractaron) como los haces difractados se reunirán entre sí en distintos puntos sobre el plano focal, atrás de la lente, formándose un patrón de difracción y luego se reunirán todos los haces, creándose una imagen real. La trayectoria completa de estos dos modos de operación pueden ser observados en la figura 3. Cuando los electrones han pasado por la lente objetiva puede ponerse un diafragma en el plano focal del objetivo de forma que sólo se permita pasar uno de los haces enfocados allí. Si se deja el transmitido, se dice que hacemos microscopía de campo claro; y si es uno de los difractados el que formará la imagen, se denomina campo oscuro. La amplificación de la imagen real formada atrás del objetivo se lleva a cabo por las lentes intermedia y proyectora dispuestas como se muestra en la figura 3(a). Una pantalla fluorescente (o placa fotográfica) se coloca en el plano imagen de la lente proyectora, de forma que si existen diferencias en el número de electrones que llegan a cada punto, se registran las diferencias correspondientes de la luz emitida por la pantalla. Las variaciones en la amplificación, usualmente se llevan a cabo cambiando la corriente de la lente objetiva y/o proyectora.

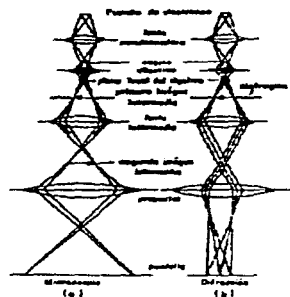


Figura 3. Trayectoria de los electrones en el microscopio electrónico de transmisión: a) imagen, b) difracción.

Si la lente intermedia se enfoca, no en el plano de la primera imagen intermedia, sino en el plano focal del objetivo y la apertura del objetivo se quita, entonces se obtiene una imagen del patrón de difracción formado allí. El área de la que se obtiene el patrón de difracción es la misma que la que se ve en el modo de imagen. Por lo tanto para localizar dicha área con precisión se coloca un diafragma en el plano de la imagen. Este modo de operación se llama difracción del área selecta (SADP) y se muestra en la figura 3(b).

AMPLIFICACIÓN DE UN TEM

La relación permite conocer la distancia interplanar de una familia de planos difractores a través de la medición de la distancia que separa al haz transmitido con el difractado, directamente en el patrón de difracción se utiliza el diagrama mostrado en la figura 4.

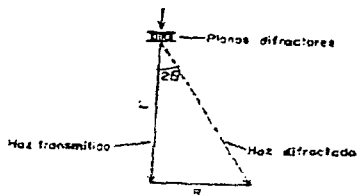


Figura 4 Construcción de una cámara de difracción para simular la amplificación de los patrones obtenidos por las lentes del microscopio.

La distancia depende obviamente de la amplificación del patrón por todas las lentes que nos lleva a buscar la longitud de cámara (L) necesaria para producir la misma amplificación en una cámara de difracción convencional, es decir, sin lentes. De la figura 4 obtenemos:

$$R/L = \tan 2\theta \rightarrow \theta \approx R/2L \quad \text{Ecuación 1}$$

para ángulos pequeños

y por la ley de Bragg sabemos que:

$$2d \sin \theta = \lambda \rightarrow \theta \approx \lambda/2d \quad \text{Ecuación 2}$$

por lo tanto

$$d = \lambda L/R \quad \text{Ecuación 3}$$

Si calibramos el microscopio con un cristal de d conocida, encontramos un valor para la constante de la cámara (λL) y, por medio de él, podremos posteriormente calcular distancias interplanares en un cristal.

IV FUNDAMENTOS DE VOLTAMETRÍA Y ELECTRODO DE DISCO ROTATORIO.

Los conceptos de voltametría y electrodo de disco rotatorio son aquí descritos, ya que de estas técnicas se han de realizar los análisis de estudio de la reducción del CO_2 . Como es bien sabido la voltametría es la primera técnica de análisis para cualquier sistema redox

FUNDAMENTOS DE LA VOLTAMETRÍA CÍCLICA.

La voltametría cíclica (VC) consiste en ciclar el potencial de un electrodo, el cual está sumergido en una solución y medir la corriente resultante[7][8]. El potencial del electrodo de trabajo es controlado contra un electrodo de referencia, por ejemplo un electrodo de calomel saturado (ECS) o uno de plata/cloruro de plata (Ag/AgCl). El potencial de control, el cual se aplica a través de estos dos electrodos, puede considerarse como una señal de excitación. La señal de excitación para la VC es un barrido de potencial lineal de forma triangular. Esta señal de excitación barre el potencial del electrodo entre dos valores.

Un voltamograma cíclico se obtiene midiendo la corriente del electrodo de trabajo durante el barrido de potencial. La corriente puede ser considerada como la señal de respuesta a la señal del potencial de barrido. El voltamograma muestra la corriente (eje vertical) contra el potencial (eje horizontal). Debido a que el potencial varía linealmente con el tiempo, el eje horizontal puede ser también, considerado como el del tiempo[8].

VOLTAMETRÍA DEL ELECTRODO - CICLO ESTACIONARIO.

La voltametría del electrodo - ciclo estacionario, usualmente llamado voltametría cíclica (VC) es quizá la más efectiva y versátil técnica electroanalítica disponible en el estudio mecanístico de sistemas redox. Así que se tiene que preparar el potencial del electrodo para ser rápidamente registrado en búsqueda de pares redox. Una vez localizados, un par puede entonces ser caracterizado por el potencial de los picos sobre el voltamograma cíclico y de cambios causados por la variación de la velocidad de registro. La VC es a menudo el primer experimento llevado a cabo en un estudio electroquímico.

La señal repetitiva de excitación triangular del potencial en la VC, es causado por el potencial del electrodo de trabajo llevado de un lado a otro entre dos valores designados. El potencial de excitación que es aplicado a través de la interfase electrodo-solución para poder obtener un voltamograma cíclico, se da con las condiciones siguientes:

- a. El registro del potencial positivo.
- b. La dirección de un registro inverso en un potencial interrumpido.
- c. El registro del potencial negativo.
- d. Terminación del primer ciclo.

Aunque el registro del potencial es terminado frecuentemente en el fin del primer ciclo, puede ser continuado por cualquier número de ciclos; por lo tanto la terminología voltametría cíclica. Un registro en que el potencial va recorriendo valores más positivos, es llamado registro anódico. Un registro en que el potencial se recorre a valores negativos es llamado registro catódico. Desde el tiempo requerido para el primer ciclo (10s), el registro estimado es $1V/10s$ ó $0.1V/s$.

Para obtener un voltamograma cíclico, la corriente en el electrodo de trabajo en una solución es medida durante el registro del potencial.

Los parámetros importantes de un voltamograma cíclico son la magnitud de los picos de corriente, i_{pa} e i_{pc} (anódico y catódico respectivamente), y los potenciales en que ocurren los picos, E_{pa} y E_{pc} . Un método de medición de i_p involucra la extrapolación de una corriente de línea de base. La estabilización de una línea de base de corriente es esencial para la precisa medición de los picos de corriente. Este no es un camino fácil y menos para sistemas más complicados.

Un par redox en que ambas especies intercambian rápidamente electrones con el electrodo de trabajo es determinado como un par electroquímicamente reversible. Un par semejante puede ser identificado en un voltamograma cíclico por mediciones en la diferencia de potencial entre los dos picos de potencial.

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} = 0.059/n$$

Donde n es el número de electrones transferidos y E_{pa} y E_{pc} son los picos de potencial anódico y catódico, respectivamente en volts. Esta separación de $0.059/n$ de picos de potencial es independiente de el registro estimado de un par reversible, pero es ligeramente dependiente del potencial cambiado y el número de ciclos. El potencial medio entre los dos picos de potencial, es el potencial formal del electrodo del par[3].

$$E^0 = (E_{pa} + E_{pc})/2.$$

Un típico voltamograma cíclico se muestra en la figura 5.

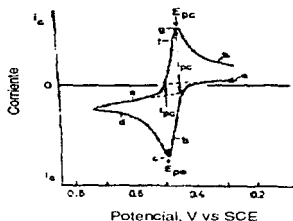


Fig. 5 Típico voltamograma cíclico. Potencial inicial de 0.8V. Dirección negativa (catódica) con potencial de desvío $E_{\lambda} = -0.2$.

La Voltametría Cíclica es capaz de generar rápidamente un nuevo estado de oxidación durante el barrido en la dirección inicial y probar dicho estado de oxidación en el barrido de la dirección contraria.

VOLTAMETRÍA DE DISCO ROTATORIO.

La voltametría de soluciones agitadas ha sido suplantada por la voltametría de disco rotatorio en que los hidrodinámicos son más fácilmente controlados. Un típico electrodo de disco rotatorio es mostrado en la fig. 6. El patrón de flujo hidrodinámico resultante de la rápida rotación del disco mueve al líquido horizontalmente hacia afuera y lejos del centro del disco con un flujo axial consecuente en forma ascendente para reponer el líquido en la superficie como se muestra en la figura 6.

Las formas de los voltamogramas de disco rotatorio son idénticas a los voltamogramas de soluciones agitadas.

Se puede obtener información considerable de un sistema redox por voltametría de disco rotatorio. Un voltamograma inicial va a localizar pares redox en solución, dando información acerca de estos potenciales redox. Generalmente se pueden estudiar los mecanismos de reacción del electrodo que implican pares homogéneos en reacciones químicas. Se deducen generalidades, mecanismos y velocidades a partir de las variaciones en la limitación de la corriente como una función de la velocidad de rotación del disco.

El electrodo de disco rotatorio es una técnica valiosa disponible para el estudio fundamental de las reacciones en el electrodo[3].

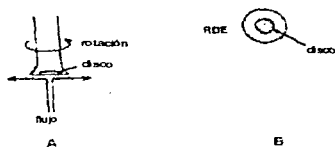


Fig. 6. (A) Electrodo de Disco Rotatorio (EDR) con flujo hidrodinámico. (B) Vista frontal de un EDR.

V INVESTIGACIONES PREVIAS.

La información empleada para la realización de este capítulo ha sido obtenida de investigaciones publicadas en los años de 1983 a 1995, con respecto a la reducción del CO_2 en medio acuoso con electrodos metálicos.

Particularmente se expone información de investigaciones de reducción de CO_2 con electrodos de cobre en solución de bicarbonato ácido de potasio.

Las investigaciones acerca de la reducción electroquímica del CO_2 con electrodos de metal, han obtenido como resultado la producción CO , HCOO^- , CH_4 , C_2H_4 y alcoholes en medio acuoso. Los electrodos de metal son divididos en dos grupos: metales que forman CO (Cu , Au , Ag , Zn , Pd , Ga , Ni , y Pt) y los que forman HCOO^- (Pb , Hg , In , Sn , Cd , Ti). Los electrodos modifican el átomo exterior del CO_2 , mostrando una variable selectividad de productos, entre CO y HCOO^- , que dependen de la combinación del átomo modificado y el electrodo sustrato. Investigaciones críticas realizadas por Hor[8] acerca de la modificación del átomo de CO por parte del electrodo, derivan una serie de selectividades en los tipos de metales, tales que el $\text{Cu} > \text{Ag} > \text{Au} > \text{Zn} > \text{Cd} > \text{Sn} > \text{In} > \text{Pb} > \text{Ti} > \text{Hg}$. El potencial del electrodo de la reducción del CO_2^- es correlacionado con el calor de fusión de metales y el potencial de producción de H_2 . El orden de selectividad de metales para reducir a CO queda definido como parte del potencial del electrodo durante la reducción del CO_2^- , y es racionalizado en términos de estabilización de especies intermedias de CO_2^- con la superficie del electrodo. El CO es producido de la adsorción estable del CO_2^- , y el HCOO^- es formado de la libre ó fácil adsorción del CO_2^- .

La tabla no.1 presenta la eficiencia de corriente de los productos obtenidos durante la electrólisis a corriente constante con varios electrodos metálicos.

Los electrodos metálicos pueden ser agrupados de acuerdo a la selectividad de los productos. (1) El electrodo de Cu es mayoritariamente productor de hidrocarburos y alcoholes. (2) El CO es principalmente producido en electrodos de Au, Ag, Zn, Pd y Ga. (3) El HCOO⁻ es formado al mismo tiempo con pequeñas cantidades de H₂ en Pb, Hg, In, Sn, Cd, y Tl. (4) El H₂ no se forma como en la electroreducción del CO₂ con electrodos metálicos de Ni, Fe, Pt, y Ti.

Es remarcable que el CH₄, C₂H₄, EtOH, y PrOH son producidos de CO₂ con electrodos de Cu. La eficiencia de formación de hidrocarburos y alcoholes de la reducción del CO₂ es tan buena como la formación del CO con electrodos de metal en electrolitos acuosos.

Tabla 1. Varios productos de la electroreducción de CO₂[9]

Electrodo	Potencial (v) vs NHE	Densidad de corriente (A/cm ²)	CH ₄	C ₂ H ₄	EtOH	PrOH	CO	HCOO ⁻	H ₂	Total
Cu	-1.44	5	33.3	25.5	5.7	3	1.3	9.4	20.5	103.5
Au	-1.14	5	0	0	0	0	87.1	0.7	10.2	98
Ag	-1.37	5	0	0	0	0	81.5	0.8	12.4	94.6
Zn	-1.54	5	0	0	0	0	79.4	6.1	9.9	95.4
Pd	-1.2	5	2.9	0	0	0	28.3	2.8	26.2	60.2
Ga	-1.24	5	0	0	0	0	23.2	0	7.9	102
Pb	-1.63	5	0	0	0	0	0	97.4	5	102.4
Hg	-1.51	5	0	0	0	0	0	99.5	0	99.5
In	-1.55	5	0	0	0	0	2.1	94.9	3.3	100.3
Sn	-1.48	5	0	0	0	0	7.1	88.4	4.6	100.1
Cd	-1.63	5	1.3	0	0	0	13.9	78.4	9.4	103
Tl	-1.0	5	0	0	0	0	0	95.1	6.2	101.3
Ni	-1.48	5	1.8	0.1	0	0	0	1.4	88.9	92.4
Fe	-0.91	5	0	0	0	0	0	0	94.8	94.8
Pt	-1.07	5	0	0	0	0	0	0.1	95.7	95.8
Ti	-1.6	5	0	0	0	0	tr	0	99.7	99.7

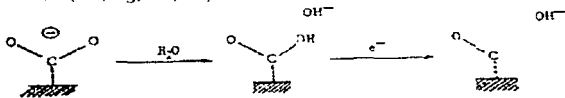
Electrolito KHCO₃ 0.1M; Temperatura 18.5 ± 0.5°C

Ikeda[10] publicó la electroreducción del CO_2 en carbonato de propileno con 0.01M $\text{LiCl} + (\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NClO}_4$ 0.1M como el electrolito soporte. Los mayores productos de formación fueron $(\text{COOH})_2$ y CO . Dividiendo a los electrodos de metal en dos grupos: Au, Ag, Cu, Zn, Cd, Sn, e In que favorecen la producción de CO , y Hg, Tl, y Pb formando $(\text{COOH})_2$.

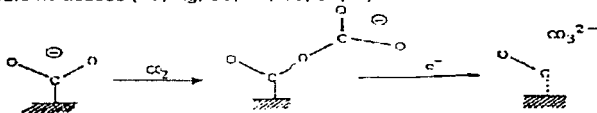
El Au, Ag, Cu, y Zn son metales de alta selectividad en medio acuoso para la formación del CO , siendo buenos también en electrolitos no acuosos, donde el CO_2 -(ads) es altamente estabilizado en ambos electrolitos. El Pb, Tl, y Hg son metales de baja selectividad de CO , produciendo HCOO^- en electrolitos acuosos, y $(\text{COOH})_2$ en electrolitos no acuosos. El CO_2^- no es estabilizado sobre estos metales a pesar de todo. El Cd, Sn, e In, son de media selectividad de CO , no adsorben fuertemente al CO_2^- , que será libre en electrolitos acuosos debido a la estabilización electrostática de las moléculas de agua con gran constante dieléctrica. Como siempre, la estabilización del CO_2^- adsorbido en electrodos de Cd, Sn, e In quizá es más grande que la disolución de CO_2^- en electrolitos no acuosos de baja constante dieléctrica. Esos metales producen CO en electrolitos no acuosos, y HCOO^- en electrolitos acuosos.

MECANISMOS ELECTROQUÍMICOS DE REACCIÓN DE CO_2 A MEDIDA QUE ES AFECTADO POR LA ADSORBABILIDAD DE METALES. La figura 7 presenta el esquema de reacción sobre las bases de la racionalización de la selectividad de productos en terminos de adsorbabilidad de CO_2^- sobre metales[9].

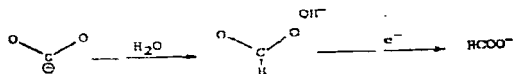
- (1) Adsorción de CO_2^- sobre electrodos de metal
Medio acuoso (Au, Ag, Cu, Zn)



Medio no acuoso (Au, Ag, Cu, Zn, Cd, Sn, In)



(2) CO₂- no adsorbido sobre electrodos de metal
Medio acuoso (Cd, Sn, In, Pb, Tl, Hg)



Medio no acuoso (Pb, Tl, Hg)

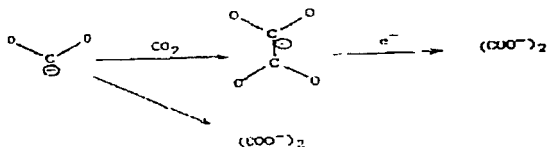


Fig. 7 Esquema de reacción de la reducción electroquímica del CO₂

(1) El CO_2^- adsorbido sobre el electrodo. El CO_2^- es probablemente adsorbido en coordinación con C, donde la densidad extra del electron es abundante sobre el átomo de O. El H^+ en medio acuoso puede reaccionar fácilmente con el átomo de O, mientras que el átomo de C es afianzado a la superficie, y la reacción con el H^+ es prevenida. El CO_2H (ads), se forma en este sentido, para adelantar la reducción debido a la transferencia de otro electrón al CO adsorbido previamente, como se ve en la reducción de CO_2 mediante $\text{Ni}(\text{ciclam})_2^{2+}$. En medio no acuoso, una segunda molécula de CO_2 como un ácido de Lewis reacciona con el CO_2^- (ads), y permite el afiance C - O del primer CO_2 de manera imperfecta. De este modo el $\text{CO}_2(\text{ads})$ formado en medio acuoso y no acuoso no es adsorbido fuertemente en Au, Ag, Zn, Cd, Sn e In, y fácilmente desorbido como una molécula gaseosa.

(2) El CO_2^- debilmente o no adsorbido sobre el electrodo. El CO_2^- libre esta presente en el electrolito en solución. La densidad electrónica es alta sobre el átomo de C descrito por Pacansky y así el H^+ del H_2O reaccionará favorablemente con el átomo de C del CO_2^- , formando HCO_2^- . El H^+ no será afianzado al átomo de O del CO_2^- , dando un valor de pKa en el par ácido/base ($\text{CO}_2^-/\text{CO}_2\text{H}$) bajo (pH=4.4). El HCO_2^- es subsecuentemente reducido a HCO_2^- en el electrodo en medio acuoso. En el electrolito no acuoso, el radical libre CO_2^- quizá será atacado por otro CO_2^- como un ácido de Lewis, o dimerizado a $(\text{COO})_2^-$.

Hori[11] a demostrado que el cobre es el único electrodo de metal capaz de producir eficazmente metano, etileno, y alcoholes en la electrorreducción del CO_2 en la electrolisis acuosa a temperatura ambiente. Donde el CO es tambien reducido a metano, etileno y alcoholes en electrodos de cobre con una distribución similar de productos. Estos factores manifiestan la formación

intermedia de CO durante la reducción electroquímica de CO₂, a medida que es confirmada por mediciones voltamétricas y cronopotenciométricas.

El CO es adsorbido en el electrodo de cobre con una conversión mayor del 90% en -1.0 V vs NHE en solución buffer de fosfatos (pH = 6.8). La reducción del hidrógeno y otros protones en la reacción son suprimidos por la adsorción del CO. Este reporte describe la reducción electroquímica de CO₂ y CO en electrodos monocristalinos de Cu.

La tabla 2 muestra la distribución de productos de reacción obtenida durante la electrorreducción del CO₂ en solución de KHCO₃ 0.1M con electrodos monocristalinos de Cu, tomando en cuenta el porcentaje en la eficiencia de corriente; dando tan buenos resultados como los obtenidos para un electrodo policristalino. Las mediciones electrolíticas fueron hechas en una densidad de corriente constante de 5.0mAcm⁻² por más de 30 minutos. La concentración de productos gaseosos en el gas efuyente y el del potencial del electrodo fueron constantes durante la medición electrolítica. El C₂H₄ se forma más favorablemente que el CH₄ en el electrodo de Cu(100) y el CH₄ es producido predominantemente en la superficie del Cu(111). El electrodo de Cu(110) muestra una selectividad de productos con un valor intermedio entre el Cu (100) y Cu(111).

Tabla 2 Productos de la reducción electroquímica de CO₂ con electrodos monocristalinos de Cu[11].
Eficiencia de corriente (%)

Electrodo	V vs NHE	CH ₄	C ₂ H ₄	CO	HCOO ⁻	MeCHO	EtOH	H ₂	Total
Policristal	-1.44	33.3	25.5	1.3	9.4	1.1	5.7	20.5	103.5
(100)	-1.42	25.0	31.7	0.0	5.1	1.9	9.8	23.3	96.9
(110)	-1.55	49.5	15.1	0.0	6.6	3.1	7.4	18.8	100.4
(111)	-1.56	38.9	4.7	0.0	4.8	0.0	0.9	56.5	105.7

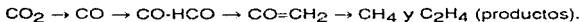
Solución electrolítica KHCO₃ 0.1 M. Densidad de corriente: 5.0mAcm⁻².
Temperatura 18°C

Tomando en cuenta las bases de la voltametría se dice que la transferencia de carga cuasi-reversible toma lugar simultáneamente con la adsorción de CO en los electrodos policristalinos de Cu, precediendo la reducción electroquímica de CO. Los picos voltamétricos de la transferencia de carga son observados en varios electrolitos con pH de entre 6.0 y 12.2 usando fosfatos, borato y soluciones buffer de carbonato. Los picos de la transferencia de carga dependen de la temperatura, la presión parcial de CO y el pH del electrolito. Los picos voltamétricos redox no son semejantes para electrodos de oro, plata, níquel, zinc, cadmio, estaño, y plomo bajo una atmósfera de CO. Así también los picos de la transferencia de carga dependen mucho de las especies aniónicas del electrolito, y son racionalizadas por el desplazamiento de carga debido a la desorción de aniones previamente adsorbidos durante el proceso de adsorción del CO.

El CO es adsorbido en electrodos policristalinos de Cu con un alcance de 90%; acompañado con una transferencia de carga precediendo la electroreducción. Las mediciones espectroscópicas in situ confirman que el CO está presente sobre la superficie del electrodo debajo del potencial donde toma lugar la transferencia de carga. La banda de absorción del trecho C - O de adsorción de CO es cerrada a esa banda de CO gaseoso. El potencial de la transferencia de carga depende del pH de la solución electrolítica con -36mV , descendiendo a pH-1. De este modo el CO no se presta a aceptar un electrón del electrodo; y quizá acepte complicadamente un protón en el proceso. Tentativamente se presume que una superficie compleja como hidrocarbonil sea precursora de hidrocarburos y alcoholes.

Clavilier[12] describe el desplazamiento de carga por adsorción de CO en electrodos monocristalinos de platino. La corriente anódica es observada cuando el CO es adsorbido sobre platino (110) y Pt (111) sobre el cual es preadsorbido el hidrógeno. La corriente anódica se deriva del proceso anódico de la desorción oxidativa del hidrogeno adsorbido. Un levantamiento trascendente en la corriente catódica se especifica cuando el CO preadsorbe aniones sobre Pt.

La reducción electroquímica de CO₂ a CH₄ y C₂H₄ en solución acuosa alcalina con electrodos de cobre fue estudiada por DeWulf[12] bajo condiciones potencioestaticas a -2.00V vs SCE. La corriente en el electrodo de cobre y la razón de formación del hidrocarburo fueron monitoreados a medida que pasaba el tiempo con un intervalo de temperatura de 0 a 48°C. Las soluciones de formaldehído y metanol, posiblemente intermedias en el proceso de reducción, también son electrolizadas. Análisis superficiales (XPS y AES) son también interpretados sobre los seguimientos de la electrolisis en los electrodos de cobre para identificar superficies intermedias. Además de la formación de hidrocarburos, pueden ocurrir procesos de envenenamiento, causado por un depósito de una película negra sobre la superficie del cátodo de cobre. Estudios de XPS y AES indican que la película negra es carbón grafito, probablemente como resultado de la reacción. Un mecanismo de reacción tentativo para la reducción de CO₂, basados sobre los datos de previos investigadores, siguen la reacción:



La conversión de CO_2 a productos hidrocarburos, es un proceso atractivo de almacenamiento de energía. La importancia del desarrollo de este proceso estriba en la reducción de las reservas mundiales de combustible de fósiles y es por lo tanto objeto de muchas investigaciones. Por ejemplo son fuentes de estudio la metanación catalítica de CO_2 en metales de transición y sus complejos. Recientemente, los esfuerzos han sido dirigidos a la fotorreducción y la reducción electroquímica de CO_2 a combustibles orgánicos. Para estudios de procesos catalíticos de fase gaseosas, el Rutenio fue el material seleccionado como electrodo para la reducción electroquímica del CO_2 a productos hidrocarburos. El uso de cobre metálico es completamente inactivo para llevar a cabo la catálisis heterogénea en la fase gaseosa de hidrogenación de CO , CO_2 o la mezcla CO/CO_2 para formar CH_3OH o CH_4 , aunque es usado para promover la mezcla del CO y CO_2 en la catálisis. Las propiedades de reducción del cobre pueden ser atribuidas a la participación de una parcialidad de especies oxidadas o a un efecto de dilución. Aunque estudios electroquímicos iniciales indicaban que el cobre era inactivo para la reducción de CO_2 a combustibles orgánicos, produciendo solo formaldehidos, Hori reporta[14] la reducción electroquímica de CO_2 a CH_4 y C_2H_4 en soluciones acuosas con electrodos de hoja de cobre con eficiencia de alta corriente. Este reporte inicial ha sido seguido para estudios adicionales. La optimización de la eficiencia Faradaica en la producción de hidrocarburos fue hallada casi al 100% en periodos cortos de tiempo con una densidad de corriente de 8.3 mAcm^{-2} . Como siempre el mecanismo de reacción del CO_2 a procesos de hidrocarburos no se aclaró.

Estudios previos[15] de la reacción de CO_2 con electrodos de hoja de cobre en soluciones acuosas carbonatadas tienen demostrado que:

1. La mayor cantidad de productos hidrocarburos son CH_4 y C_2H_4 , mientras los productos menores son CO y HCOOH , sin poder detectar formación de CH_3OH o H_2CO .
2. El potencial requerido para el comienzo de la producción de CH_4 es cercano a -1.6 V vs SCE , mientras la eficiencia Faradaica óptima se encuentra a un potencial de -2.0 V vs SCE .
3. El aumento en la producción de C_2H_4 , se debe a incrementos en la temperatura durante la producción de CH_4 y la eficiencia en la formación de los hidrocarburos en conjunto disminuye con incrementos de la temperatura.
4. El CO puede también ser reducido con electrodos de cobre con resultados similares a los obtenidos con CO_2 como sustrato.

La electrólisis se hizo bajo condiciones potenciostáticas, donde la corriente y la concentración de productos en el efluente de la celda fueron monitoreados como una función del tiempo. La eficiencia de corriente para la producción de hidrocarburos de la reducción de CO_2 se calculó sobre la base de 8 equivalentes consumidos por mol de metano formado, 12 equivalentes por mol de etileno formado, 14 equivalentes por mol de etano formado, y tomando en cuenta un volumen de gas ideal de 22.4 l/mol .

Otros trabajos[16], reportan la electrorreducción de CO_2 a CH_4 usando cátodos de cobre subenfriados en un ambiente saturado de CO_2 en solución de KHCO_3 , con una densidad de alta corriente (encima de 38 mA/cm^2), la eficiencia Faradaica fué de 33%. Algunos otros[16] usan cátodos de cobre de alta pureza; con baja densidad de corriente (por encima de 10 mA/cm^2), encontrando la eficiencia Faradaica por encima del 65% con la formación de CH_4 a 0°C , con 1.2% de etileno producido simultáneamente. Además, la producción de etileno fue siendo deteriorada por $\approx 1/3$ cuando el cobre fue sustituido por otro de pureza del 99.9% en el cátodo. Estas observaciones con detalle dan a entender que la pureza del cobre y su morfología serán cruciales para obtener gran porcentaje y eficiencia de productos en la reducción del CO_2 .

Bajo condiciones experimentales en la celda electrolítica, una porción de cobre tiende a deteriorar su actividad; debido en parte a la codepositación de impurezas del electrolito y/o a acumulación de CO_2 insoluble durante la reducción[17].

Cook [18] reporta la reducción electroquímica de CO_2 a CH_4 y C_2H_4 con alta densidad de corriente y alta eficiencia Faradaica, usando cátodos de carbón vítreo en el cual el Cu fue simultáneamente depositado in situ. Las condiciones a las que trabajó fueron las siguientes: como electrodo de trabajo uso carbón vitreo inicialmente polarizado. Toda la electrólisis se hizo en una celda tipo H con separación de vidrio poroso entre el anolito y el catolito, utilizó una solución de KHCO_3 0.5 M para el anolito y del lado del catolito se adicione CuSO_4 $5 \cdot 10^{-4}$ M. El volumen total del catolito fue de 5.7 ml y el gas se restringió a un espacio de ≈ 2.6 ml por encima de la superficie. En el catolito (a 0°C) se burbujeó gas de CO_2 durante 30 minutos antes de iniciar la electrólisis. Durante toda la electrólisis se esparció CO_2 . Se monitoreó el gas de entrada con un cromatógrafo de gases sin

detectar trazas de CH_4 antes de iniciar la electrólisis, pero al concluir se obtuvo un análisis positivo. La electrólisis fue realizada con una densidad de corriente de entre 8 a 30 mA/cm^2 . La proporción Faradaica de CH_4 y C_2H_4 se muestra en la tabla no. 3 como una función de la densidad de corriente.

Tabla 3. Eficiencia Faradaica para la reducción de CO_2 a CH_4 y C_2H_4 sobre un sustrato de carbón vitreo con un depósito uniforme in situ de Cu como una función de la densidad de corriente.

Densidad de Corriente mA/cm^2	Eficiencia Faradaica	
	CH_4 (%)	C_2H_4 (%)
8.3	73	25
16.7	70	15
25.0	68	11

La importancia de un depósito granular uniforme de Cu sobre la faz del sustrato de carbón vitreo puede ser vista en la tabla 4. donde no hay un depósito uniforme.

Tabla 4. Eficiencia Faradaica de reducción de CO_2 a CH_4 y C_2H_4 sobre un sustrato de carbón vitreo con un depósito no uniforme in situ de Cu como una función de la densidad de corriente.

Densidad de corriente mA/cm^2	Eficiencia Faradaica	
	CH_4 (%)	C_2H_4 (%)
10	50	11
10	21	11
15	15	12
20	18	14
25	12	14
30	12	12

En la deposición in situ de Cu sobre un sustrato de carbon vitreo, donde es controlada la transferencia de masa, se lleva a cabo una depleción progresiva de CO_2^+ en el catolito. Ésta tiende en parte a contribuir la disminución en la eficiencia de la reducción del CO_2 con el tiempo.

Cook[18] llegó a la conclusión de que el CO_2 puede ser electroquímicamente reducido a CH_4 y C_2H_4 con grandes eficiencia Faradaicas y densidades de corriente, en un sustrato de carbón vitreo sobre el cual el Cu se depositó in situ. Tal explicación tiene la premisa de que gran cantidad de Cu depositado de esta manera proviene practicamente de la electrocatálisis para la generación de especies de hidrocarburos provenientes del CO_2 . La actividad del cobre en el cátodo para la reducción del CO_2 puede mantenerse para su periódica o continua deposición in situ. Ésta puede proporcionar una útil estrategia de mantenimiento tanto para las eficiencias Faradaicas como para las densidades de corriente.

PROCESO DE ENVENENAMIENTO AL ELECTRODO. La reacción para la reducción del CO_2 a CH_4 y C_2H_4 es complicado ya que implica transferencia de electrones, protonaciones, átomos de hidrógeno ó adiciones híbridas, uniones C - O y numerosas reacciones intermedias.

Los hidrocarburos son producidos conjuntamente con el hidrógeno a una corriente constante como una función del tiempo. La producción de hidrocarburos, muestra una dependencia con el tiempo, caracterizada por un periodo de inducción, un crecimiento a una máxima producción y un decremento. Tal patrón propone la formación de procesos intermedios, seguidos por el envenenamiento al electrodo durante la reacción de generación de hidrocarburos. La decadencia en la producción de hidrocarburos sigue una reacción exponencial. Durante la electrólisis, la generación de las posibles reacciones intermedias hacen que en la reducción de CO muestre muy poca decadencia en su producción, en la reducción del formaldehído no es apreciable esta decadencia; pero durante la producción de ácido fórmico se observa un envenenamiento severo. El envenenamiento está acompañado por la formación de un depósito negro sobre la superficie del electrodo de cobre, mediante análisis de XPS se determina que se trata de carbón grafito. Este depósito negro fue observado por otros investigadores [15 y 18], pero no por Hori[14] ya que su electrólisis duro poco tiempo (30 min.). DeWulf[13] observa sólo un ligero oscurecimiento en el borde de la hoja de cobre después de 150 min. de electrólisis. Sus resultados (Hori) también indican que el proceso de envenenamiento no se puede apreciar antes de 20 min. de electrólisis. Así la pérdida en la actividad del electrodo se lleva a cabo durante la formación del ácido fórmico (formado por la adición de 2H^+ ó H^- al CO_2) que es reducido a carbón grafito como una reacción alterna a la producción de hidrocarburos. Con esto la reducción del H_2 continúa con un potencial muy negativo sobre el depósito de cobre, no así la reducción de CO_2 a hidrocarburos, ya que requiere una superficie disponible de cobre. Es también

posible que impurezas presentes en la solución del electrolito soporte se depositen con el tiempo, sobre el cátodo de cobre y contribuyan al envenenamiento.

VI PARTE EXPERIMENTAL

MATERIAL.

- Celda Tipo H con Separación de Vidrio Poroso.
- Frascos Lavadores de Gas con Burbujeador Poroso.
- Soporte Universal.
- Pinzas Tres Dedos.
- Anillo de Acero.
- Mangueras de Latex.
- Tina de Unicel.
- Termómetro.

EQUIPO.

- Potenciostato/ Galvanostato (Electroquímica VIMAR, modelo PG - 3EV).
- Multímetro Digital (PROTEK, modelo B -845).
- Controlador de Velocidades de Rotación RPM (TACUSSEL, tipo CONTROVIT).
- Disco Rotatorio.
- Registrador de Datos (Computadora GAMA 286).
- Paquete de Recuperación de Datos (POTEN, CROSSTALK - XVI, versión 3.8.0. IBM).

SOLUCIONES.

- KHCO_3 0.5 M
- Cu SO_4 $5 \cdot 10^{-4} \text{M}$ en KHCO_3 0.5 M.
- Cu SO_4 $5 \cdot 10^{-4} \text{M}$ en NaHCO_3 0.5 M.
- NaHCO_3 0.5 M
- HCl 1 N
- HCl con
- Cloruro Vanadoso con amalgama de zinc.

ELECTRODOS.

- Electrodo de Trabajo Cu (99.98% de pureza).
- Electrodo de Referencia Calomel Saturado.
- Electrodo Auxiliar Grafito.
- Rejillas de Cu (99.99% de pureza y 4mm \varnothing).
- Placas de Cu (99.98% de pureza y 1cm^2 de área).

GASES.

- CO_2
- N_2

PREPARACIÓN DE SOLUCIONES.

CLORURO VANADOSO.

1. 25 ml de HCl conc diluido en 250 ml de agua.
2. Agregar 2 gr de NH_4VO_3 y calentar hasta disolver.
3. Colocar la solución en un frasco lavador de gas y poner Zinc amalgamado.
4. Cuando la solución es azul o verde se debe llevar a la reducción de V(II) pasando corriente de CO_2 ó N_2 , hasta llegar a una coloración violeta clara.

AMALGAMA DE ZINC.

1. Mezclar Zinc metálico con Mercurio en un mortero.
2. Al revolver se aconseja agregar algunos mililitros de HCl diluido para favorecer y acelerar el amalgamado.
3. Triturar hasta conseguir amalgamas de fragmentos pequeños.

PREPARACIÓN DEL ELECTRODO DE TRABAJO.

- El cobre (99.98% de pureza) usado para ser colocado como electrodo es cortado de una placa; la forma deseada es la circular con diámetro de 0.5 cm.

Los círculos recortados son tratados de la siguiente manera:

1. Desengrasar en CH_2Cl_2 en ebullición durante 1 hora y 1 hora en Etanol absoluto.
2. Lavar con suficiente agua deionizada.
3. Eliminar trazas de grasa sumergiendolos en HCl 1 N.

Como el cobre será montado en el electrodo, el tratamiento posterior a cada experimento es el de lijado de la superficie de cobre con una lija de grano fino y enjuagar con suficiente agua destilada.

TÉCNICA EXPERIMENTAL.

La técnica experimental se basa en la voltametría cíclica, la cual involucra el control del potencial de un electrodo, mientras se mide el flujo de corriente resultante de la solución adyacente al electrodo (en contacto). El control del potencial da como resultado varios beneficios en comparación a técnicas más pasivas o estáticas. El potencial indica el estado de equilibrio termodinámico que involucra cada par redox en la solución. Si el potencial de electrodo es forzado a variar de su valor de equilibrio, los electrones serán transportados entre el electrodo y la solución adyacente en un esfuerzo de reajuste de las concentraciones de las diversas especies tanto oxidadas como reducidas, a nuevos valores dictados por el potencial aplicado. El término solución adyacente restringe la electrolisis a una región que es típicamente de unas micras alejada de la superficie del electrodo.

Otra técnica empleada en este experimento se basa en la electrodeposición, la cuál se lleva a cabo por medio de una corriente eléctrica para obtener depósitos metálicos, llamada electrólisis. Esto es que una solución normalmente acuosa, que contiene iones metálicos reducibles, y que son los que se depositan durante el proceso. Esta solución se coloca dentro de una celda electrolítica y al hacer pasar una corriente directa se producen cambios químicos consistentes en neutralizar los iones positivos en el cátodo en que se depositan, a la vez que los iones negativos ceden electrones en el ánodo, oxidándose.

La técnica de Disco Rotatorio hace que la agitación en el seno de la solución sea fácilmente controlada proporcionando así que todos los iones presentes puedan reaccionar.

EXPERIMENTOS.

Se realizarón tres tipos de experiementos:

1) REDUCCIÓN DE CO_2 A DIFERENTES VELOCIDADES DE BARRIDO DE POTENCIAL.

- a) 10 mV/seg
- b) 20 mV/seg
- c) 50 mV/seg
- d) 100 mv/seg

2. REDUCCIÓN DE CO_2 CON CODEPÓSITO DE Cu USANDO LA TÉCNICA DEL ELECTRODO DE DISCO ROTATORIO(EDR) A DIFERENTES RPM CON UNA VELOCIDAD DE BARRIDO DE POTENCIAL CARACTERISTICO.

- a) 100 RPM
- b) 200 RPM
- c) 400 RPM
- d) 600 RPM
- e) 900 RPM
- f) 1600 RPM

* La velocidad de barrido de potencial sera fijada en base a los resultados obtenidos del experimento 1.

3. ELECTRODEPOSITACIÓN DE Cu EN LA REDUCCIÓN DEL CO_2 COMO BASE EN LA PRUEBA DE ENVENENAMIENTO AL ELECTRODO DE Cu POR CARBÓN GRAFITO.

La base general para todos los experimentos es:

Hacer pasar CO_2 ó N_2 a través de un frasco lavador de gases que contiene una solución de cloruro vanadoso con Zinc amalgamado, el cual en el caso del CO_2 eliminará el oxígeno en exceso contenido por el gas, y en el caso del N_2 retendrá el oxígeno que pueda llegar a contener. De ahí pasan a otro frasco lavador de gases que tiene una solución de KHCO_3 0.5 M en el cual, se humedecen los gases en el proceso de paso a la celda. Así llegan a la celda que contiene en la parte del catolito una solución de KHCO_3 0.5M, esta solución se pone con la finalidad de poder realizar las primeras pruebas en la reducción de CO_2 a diferentes velocidades de barrido: para encontrar los límites en donde se lleva a cabo la reducción y la posible aparición de los productos reportados por anteriores investigaciones (CH_4 y C_2H_4).

Después esta solución será cambiada por una solución de CuSO_4 $5 \cdot 10^{-4}$ M disuelta en KHCO_3 0.5M, teniendo en la parte del electrodo de trabajo y electrodo auxiliar solución de KHCO_3 0.5M, este cambio de solución es para todos los experimentos posteriores.

Se debe dejar burbujear el gas durante 30 minutos en la sección del catolito, para así saturar la solución, al inicio de cada ciclo de experimentos.

Cada ciclo consta de una corrida a diferentes velocidades de barrido ó diferentes RPM. En la pausa de cambio de velocidades de barrido y cambios de RPM se mantiene burbujear el gas durante cinco minutos.

Es muy importante cambiar la solución de CuSO_4 $5 \cdot 10^{-4}$ M en KHCO_3 0.5M después de cada corrida para así tener la misma cantidad de iones en la solución.

La temperatura ideal en que deben estar las soluciones en la celda es aproximada a 0°C, esto es para aumentar la solubilidad de CO_2 en el medio.

El CuSO_4 sirve para electrodepositar el Cu durante la reducción de CO_2 , aumentando la eficiencia Faradaica y la producción de productos (demostrado por los anteriores investigadores), porque se tiene una superficie fresca de Cu con sitios activos.

Al experimentar, la solución del catolito en la celda debe estar en un ambiente de gas (CO_2 ó N_2).

Los experimentos en los cuales se hace pasar Nitrógeno, son los blancos de comparación de la reducción del cobre con la reducción de dióxido de carbono.

1. Reducción de CO₂ a diferentes velocidades de barrido.

Estos experimentos a diferentes velocidades de barrido son la base de las investigaciones posteriores, porque muestran la zona de reducción de CO₂ y la velocidad de barrido que caracterice mejor al sistema.

Todos los valores obtenidos de la voltametría se registran, en un solo gráfico comparativo de las diferentes velocidades de barrido.

CONDICIONES INICIALES FIJADAS PARA LA VOLTAMETRÍA

SOLUCIÓN	POTENCIAL INICIAL	LÍMITES DE BARRIDO
KHCO ₃ 0.5 M (A)	- 0.036 V	- 0.036V , - 2.00 V
A + CuSO ₄ 5·10 ⁻⁴ M	- 0.036 V	- 0.036V , - 2.00 V

VELOCIDADES DE BARRIDO: 10, 20, 50, 100 mV/seg.

2. Reducción de CO₂ con técnica de EDR a diferentes RPM y velocidad de barrido de potencial característico.

Este experimento consiste en variar las condiciones iniciales de trabajo para eficientar la producción , usando la técnica de EDR, manteniendo una velocidad de barrido constante, anteriormente conocida del experimento 4.5.1. Esta velocidad de barrido será la velocidad a la cual la reducción del CO₂ sea la más característica del sistema, conociéndose de las gráficas obtenidas de la voltametría cíclica.

En este punto sólo se experimentara con CuSO_4 $5 \cdot 10^{-4}$ M en KHCO_3 0.5 M como catolito con burbujes de N_2 y burbujes de CO_2 .

CONDICIONES EXPERIMENTALES

SOLUCIÓN	LÍMITES DE BARRIDO
CuSO_4 $5 \cdot 10^{-4}$ M en KHCO_3 0.5 M	- 0.036 V , - 2.00 V

REVOLUCIONES POR MINUTO: 100, 200, 400, 600, 900, 1600 rpm.

VELOCIDAD DE BARRIDO: 20 mV/seg.

3. Electrodeposición de Cu en la reducción de CO_2 como base en la prueba de envenenamiento al electrodo de trabajo.

Este experimento se hace para determinar si realmente el potencial aplicado al electrodo es el adecuado para que se deposite sobre su superficie la capa de cobre; así como para saber el tiempo en el cual esta siendo depositada esta película con mayor efectividad.

Dentro de este mismo experimento se determinarán los parámetros en los cuales se pueda llegar a observar el posible envenenamiento al electrodo; estos parámetros consisten en saber el tiempo en el cual, al ser expuesto el electrodo a un potencial y en un tiempo, se llegue a obtener sobre la superficie una película de color negra que sea fácilmente desprendible.

CONDICIONES EXPERIMENTALES.

SOLUCIÓN	POTENCIAL
CuSO_4 $5 \cdot 10^{-4}$ M en KHCO_3 0.5M	- 1.1 V
CuSO_4 $5 \cdot 10^{-4}$ M en KHCO_3 0.5M	- 1.6 V

TIEMPO DE EXPOSICIÓN DE LA MUESTRA: 5, 10, 15, 20, 25 min.

Pruebas de envenenamiento al electrodo de Cu.

Para realizar estas pruebas se debe obtener previamente el potencial, así como el tiempo en el cual se prevé el envenenamiento al electrodo, estas condiciones serán sugeridas del experimento de electrodeposición.

Como electrodo de trabajo se usa una placa de cobre (99.98% de pureza) de 1 cm^2 para ser analizadas por microscopía de barrido.

La otra muestra se debe preparar en rejillas de cobre (99.99% de pureza) de 4mm de diámetro para obtener las muestras de análisis que serán llevadas a microscopia de transmisión.

CONDICIONES EXPERIMENTALES

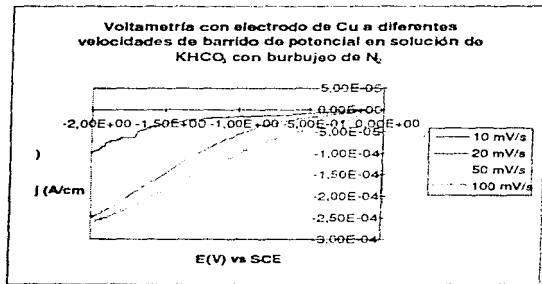
SOLUCION	POTENCIAL
CuSO_4 $5 \cdot 10^{-4}$ M en KHCO_3 0.5 M	- 1.1 V
CuSO_4 $5 \cdot 10^{-4}$ M en KHCO_3 0.5 M	- 1.6 V

TIEMPO DE EXPOSICIÓN DE LA MUESTRA: 15, 25 min.

VII RESULTADOS

REDUCCIÓN DE CO_2 A DIFERENTES VELOCIDADES DE BARRIDO.

De los datos obtenidos a partir de la voltametría con el electrodo de cobre a diferentes velocidades de barrido de potencial, se ha obtenido la gráfica no. 1, que representa la gráfica de blanco como una forma comparativa en la reducción del CO_2 . Este blanco fue creado para observar la reducción de especies tales como el Cu y el H_2 , que en algún momento puedan ser confundidos con la reducción del CO_2 .

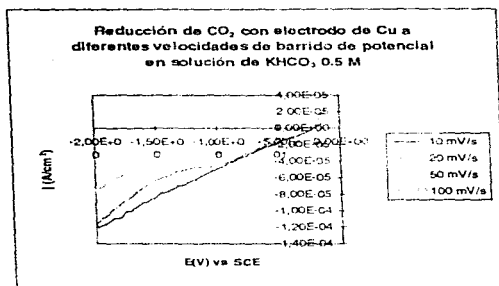


Gráfica no.1 Solución KHCO_3 0.5M, T = 7°C

Con la gráfica no. 1 tenemos que a partir de un valor aproximado a -0.3 V vs SCE se obtiene un pico de corriente, a velocidades de barrido de potencial de 20, 50 y 100 mV/s, después de esta reducción no se llega a ver ninguna otro pico. Se sigue una tendencia semejante en la pendiente de las líneas de velocidad de barrido de potencial antes mencionadas. Como se puede observar la línea a 10 mV/s no se llega a notar con precisión su reducción ni su tendencia.

Un simple estudio óptico al electrodo, muestra que su superficie no se encuentra dañada, ni atacada por los iones de la solución, manteniendo su brillo original.

La gráfica no.2 es la representativa a la reducción del CO_2 , en la cual, podemos señalar que a partir de un valor de -1.0 V se encuentra un pico de corriente para las velocidades de barrido de 20, 50 y 100 mV/s. Es de hacerse notar que tampoco se encuentra bien definido el valor de la reducción en 10 mV/s.

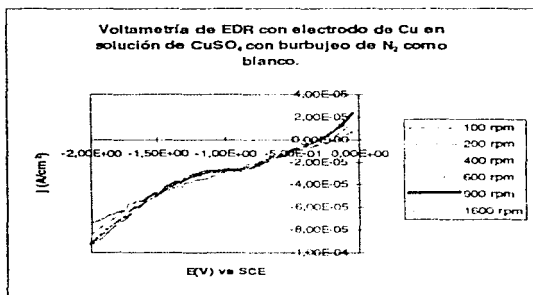


Gráfica no.2 Solución KHCO_3 , 0.5M, $T = 2^\circ\text{C}$.

El electrodo muestra un mayor brillo en su superficie, al finalizar las voltametrías, aunque a 10 mV/s se pueden llegar a observar algunas zonas blancas.

Se observa que los valores gráficos obtenidos de esta voltametría de reducción se presentan de forma contraria a como deberían aparecer, este comportamiento debió ser obtenido de la siguiente manera: la línea que representa a el valor de 10 mV/s debe ser la que se encuentre más cercana a el eje X, debe seguirle hacia abajo la línea con el valor de 20 mV/s, y así sucesivamente, ya que en los fundamentos de la voltametría se define que al aumentar el potencial la densidad de corriente aumenta proporcionalmente. Esta presentación de resultados se puede deber a la inactividad de algunos centros de adsorción del electrodo, los cuales afectan en la interpretación de los resultados gráficos.

La gráfica no.3 fue construida como otro blanco comparativo para la reducción del CO_2 , en esta gráfica ya interviene la electrodeposición del cobre sobre la superficie del electrodo; se hizo burbujear nitrógeno. El codepósito de cobre sirve para mejorar la calidad de pureza del electrodo también de cobre. Este mejoramiento en la pureza del electrodo es para favorecer la cantidad de los productos obtenidos en la reducción.



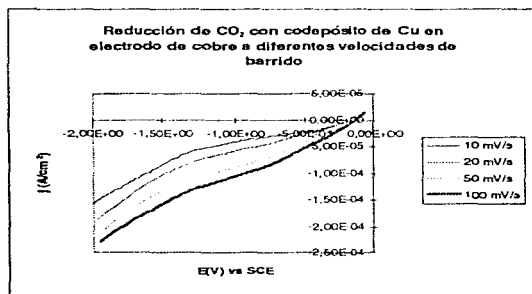
Gráfica no.3 Solución KHCO_3 , 0.5M + CuSO_4 , $5 \cdot 10^{-4}\text{M}$, $T = 2^\circ\text{C}$

De esta gráfica tenemos que el pico de corriente mostrado se aprecia en -0.9 V para todas las velocidades de barrido de potencial.

Se pudo observar como el electrodo en su superficie cambió su tono de color, más brillante y más cobrizo.

Comparando las gráficas 1 y 3, las cuales representan el blanco comparativo en el experimento a diferentes velocidades de barrido de potencial, se aprecia como el pico de corriente de la gráfica 3 (solución de $\text{KHCO}_3 + \text{CuSO}_4$) varío por mucho su valor, así como la forma en que presenta su reducción, esto da como consecuencia que haya un cambio muy significativo con la presencia del electrodepósito.

Considerando la gráfica no. 4 que representa a la reducción de CO_2 con codepósito de Cu tenemos que en todas las velocidades de barrido de potencial el pico de corriente se obtuvo cercano al valor de -0.9 V . Comparativo al valor de la reducción sin depósito de cobre se puede decir que es muy cercano al valor encontrado. Todos los valores gráficos muestran una misma tendencia en cuanto a sus picos de corriente como a su pendiente.



Gráfica no. 4 Solución KHCO_3 0.5M + CuSO_4 $5 \cdot 10^{-4}\text{M}$, $T = 2^\circ\text{C}$

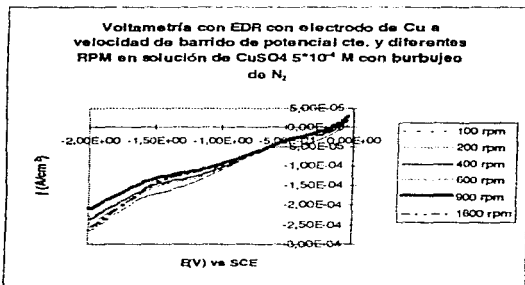
El electrodo muestra en su superficie un color muy cobrizo, pero en el experimento a 10 mV/s se observa además del color cobrizo puntos blancos que en sus orillas muestra zonas negras.

Así con estas gráficas se puede decir que la reducción del CO_2 se lleva a cabo en valores cercanos a - 1.0 V, siendo la velocidad de barrido de potencial de 20 mV/s la más significativa por el número de valores que se obtienen, se propone esta velocidad de barrido para ser usada en la voltametría cíclica con la técnica del electrodo de disco rotatorio en las investigaciones posteriores.

REDUCCIÓN DE CO_2 A VELOCIDAD DE BARRIDO CONSTANTE (20 mV/s) Y USO DEL ELECTRODO DE DISCO ROTATORIO (EDR).

Los resultados obtenidos en esta parte de la investigación son los de mayor importancia en este trabajo, aquí ya se dan las variantes a las técnicas empleadas anteriormente por los investigadores, como es el usar el EDR.

En la gráfica no.5 tenemos dos picos de corriente, el primero se muestra a 100 rpm en un potencial de -0.4 V y con 200, 400, 600, 900 y 1600 rpm en el potencial de - 0.25 V, el segundo pico se nota a 100 rpm a - 1.3 V y con las demás rpm a - 1.2V.



Gráfica no.5 Solución KHCO_3 0,5M + $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \cdot 10^{-4}$ M, T = 5°C

Todas las líneas presentan una misma tendencia en sus pendientes.

El electrodo presenta un gran brillo y la aparición del depósito de iones de cobre sobre éste.

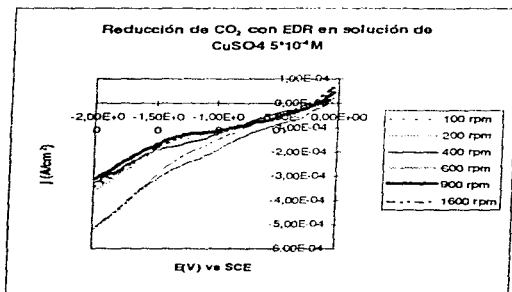
Teniendo estos valores, comparamos las gráficas de los blancos, obteniendo la siguiente tabla:

Tabla no. 5 comparación de los valores de los picos de reducción en las gráficas de blanco.

GRÁFICA	TÉCNICA	SOLUCIÓN	POTENCIAL DE LOS PICOS DE CORRIENTE (V)
1	Voltametría a diferentes velocidades de barrido de potencial	KHCO_3 0.5 M	- 0.3
2	Voltametría a diferentes velocidades de barrido de potencial	KHCO_3 0.5 M + CuSO_4 $5 \cdot 10^{-4}$ M	- 0.8
3	Voltametría con EDR con velocidad de barrido de potencial cte.	KHCO_3 0.5 M + CuSO_4 $5 \cdot 10^{-4}$ M	- 0.9

*Burbujeó de N_2

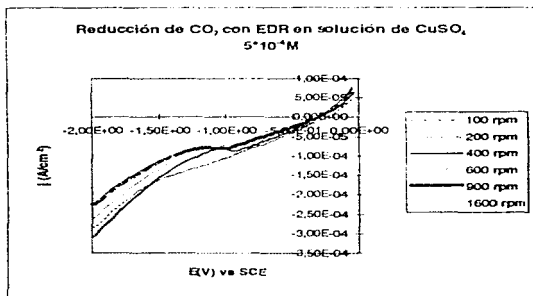
En el experimento para la reducción de CO_2 se ha obtenido lo siguiente:
 La gráfica no. 6 presenta esta reducción de CO_2 , pero demuestra que el electrodo no está activado. Este término de activación corresponde a que a pesar de darle un pulido óptimo a la superficie del electrodo, algunos de sus centros activos o zonas activas están tapadas por impurezas incrustadas en el experimento del día anterior, que no permiten la plena reducción del gas, aunque halla un electrodepósito de iones cobre sobre la superficie.



Gráfica no.6 Solución $\text{KHCO}_3 0,5\text{M} + \text{CuSO}_4 5 \cdot 10^{-4}\text{M}$, $T = 5^\circ\text{C}$

En esta gráfica podemos observar los picos de corriente, uno en 100 rpm a $-0,3 \text{ V}$ y con 200 y 400 rpm a $-0,25 \text{ V}$ y los siguientes picos con 100, 600, 900 y 1600 rpm a $-1,1 \text{ V}$ y con 400 rpm $-1,2 \text{ V}$.

La gráfica no.7 ya nos muestra como el electrodo se encuentra activado, haciendo varios barridos de potencial en la parte catódica antes de iniciar el experimento. Aquí esta plenamente identificada la zona de reducción la cual se presenta con el pico de corriente a -1.0 V para los valores de 600, 900 y 1600 rpm y -0.9 V para 200 y 400 rpm, no siendo clara en el valor de 100 rpm.



Gráfica no.7 Solución KHCO_3 0.5 M + CuSO_4 $5 \cdot 10^{-4}\text{ M}$, $T = 5^\circ\text{C}$, electrodo activado

Es destacable que la mayor cantidad de iones cobre depositados sobre la superficie del electrodo, se llevó a cabo después de las 600 rpm y en ningún caso se llegó a presentar contaminación al electrodo.

La tabla 6 presenta la comparación en los valores de los picos de corriente presentados sobre la reducción del CO₂.

Tabla no. 6

GRÁFICA	TÉCNICA	SOLUCIONES	POTENCIAL DE LOS PICOS DE CORRIENTE (V)
2	Voltametría a diferentes velocidades de barrido de potencial	KHCO ₃ 0.5 M	- 1.0
4	Voltametría a diferentes velocidades de barrido de potencial	KHCO ₃ 0.5 M + CuSO ₄ 5*10 ⁻⁴ M	- 0.9
7	Voltametría con EDR con velocidad de barrido de potencial etc.	KHCO ₃ 0.5 M + CuSO ₄ 5*10 ⁻⁴ M	- 0.9 a 200 y 400 rpm y - 1.0 a 600, 900 y 1000rpm

*Burbujeó de CO₂

RESULTADOS DEL EXPERIMENTO DE ENVENENAMIENTO AL ELECTRODO DE COBRE DURANTE LA REDUCCIÓN DEL CO_2 .

En esta parte de resultados señalamos que el envenenamiento al electrodo es la aparición de una película de color negra que se forma en la superficie del electrodo.

Para que se lleve a cabo este envenenamiento es suficiente que el electrodo permanezca un tiempo sumergido, en la solución de KHCO_3 0.5M + CuSO_4 , realizando la electrorreducción del CO_2 .

La manera de analizar la formación de esta película negra se llevó a cabo mediante un monitoreo al electrodo de trabajo cada 5 minutos durante media hora, a un potencial fijo de -1.6 V, que corresponde al potencial en el cuál ya no se observa la reducción del CO_2 , y que según Hori[11] a este potencial se comienza a generar el hidrocarburo CH_4 ; el proponer media hora de electrólisis, se debió a que Hori[14] indica que el proceso de envenenamiento no puede ser apreciado antes de 20 minutos.

El análisis visual al electrodo durante este monitoreo mostró que a los primeros cinco minutos el electrodo sufre una fácil depositación de iones Cu^{2+} sobre su superficie, el cual al pasar el tiempo sigue siendo atacado; a los 10 minutos siguientes de iniciada la reducción, la superficie del electrodo ha sido totalmente cubierta por el cobre, su brillo es mucho mayor al que el electrodo presentaba antes de iniciar el experimento, en una de sus orillas se formó una pequeña línea de color blanco.

Pasados 15 minutos de la reacción, la superficie del electrodo cambió su aspecto nuevamente, ahora se presentan zonas con manchas de color blanco sobre la superficie; estas manchas blancas muestran a su alrededor un segundo tinte de color negro, no ésta por demás señalar que estas manchas blancas van pasando a ser manchas de color negras y no que se forme una segunda capa. El brillo en el electrodo se perdió de forma considerable.

A los 20 minutos se ha formado ya una muy fina capa de color negra, sobre la superficie del electrodo, aunque también se llegan a observar algunas muy pequeñas zonas de puntos blancos. Esta capa fina se convierte a los 25 minutos en una película de color negro, que se vuelve fácilmente desprendible al pasar los dedos.

Al suspender la reacción a los 30 minutos y observar nuevamente al electrodo este no presentó más que una película de color negro que era fácil desprenderla de la superficie pasando los dedos, pero había zonas en las cuales se encontraba más fuertemente incrustada. Al dejar secar esta película sobre los dedos se convertía en un polvo fino que llegaba a manchar superficies claras como papel absorbente.

El monitoreo de la corriente, con un potencial fijo aplicado al electrodo, se observa que disminuye la corriente con el tiempo, pero después de descender su intensidad de corriente, aumenta durante aproximados 2 minutos; estas variaciones de corriente se vuelven cíclicas, pero no definidas con el tiempo.

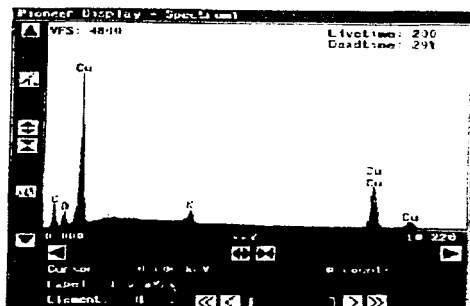
Por investigaciones anteriores [14, 15 y 18] suponemos que el envenenamiento al electrodo es natural, conforme avanza la reducción para formar CH_4 y C_2H_4 , por la forma electroquímica.

El electrodo cubierto sobre su superficie de esta película negra (placa de cobre de 1cm^2 con pureza $\approx 99.98\%$), fue sometido a un análisis de caracterización de elementos, por medio de una microscopía de barrido; está microscopía fue realizada en el microscopio electrónico Jeol JSM-6400, con el analizador voyager word station, ubicado en el Instituto de Física campus Cuernavaca, el cual dio los resultados mostrados en la gráfica 8 y en la tabla 7.

Las gráficas 8 y 9 se refieren a la caracterización de los elementos presentes en la muestra, mostrados por espectros. Es notorio como el elemento con más picos y de mayor tamaño es el cobre, siguiéndole el potasio, el cual se creó que se generó en forma de cristal debido a que no se secó la superficie después de la electrólisis. El tercer elemento presente fue el carbono, y sólo muestra en estos espectros un pico; como último elemento se caracterizó al oxígeno.

Estos espectros fueron tomados de dos zonas del electrodo, donde en ambas se presentaba un mayor oscurecimiento.

Las tablas 7 y 8 son obtenidas del análisis de caracterización y relacionan las cantidades en por ciento en peso de cada elemento presente en la muestra. Esta tabla da los datos de cada elemento en relación de su línea de energía relativa con respecto a la línea de emisión principal (C-K, O-K, K-K, Cu-K y Cu-L), esto es la desviación que sufre el haz de electrones principal para obtener la señal de cada elemento.



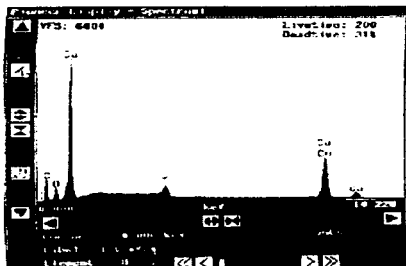
Gráfica no. 8

PROZA Correction 15.00 kV 40.00 deg
No. of Iterations - 2

Element	k-ratio	Z	A	F	Atom %	Wt %
C -K	0.08558	0.815	4.007	1.000	60.55	28.49
O -K	0.01537	0.866	4.436	0.999	9.41	5.90
K -K	0.13656	1.016	1.060	0.997	9.57	14.66
Cu-K	0.43601	1.169	1.000	1.000	20.47	50.95
Total						110.00 %

C --154.1166 O - 24.0000 K --24.4142 Cu--52.2080

Tabla no. 7



Gráfica no. 9

PRQZA Correction 15.00 kV 40.00 deg
 No. of Iterations = 2

Element	k-ratio	Z	A	F	Atom %	Wt %
C -K	0.09130	0.823	3.851	1.000	60.20	28.92
O -K	0.01660	0.872	4.590	0.999	10.77	6.63
K -K	0.15380	1.026	1.054	0.997	10.60	16.58
Cu-K	0.40702	1.176	1.000	1.000	18.63	47.87
Total						100.00 %

139.3600 O --24.0000 K --24.5392 Cu--43.5991

Tabla no. 8

La tabla 9 es generada a partir del análisis espectrográfico de la gráfica 8 y denota a los elementos con mayor cantidad en por ciento en peso al cobre y al carbono. Con la siguiente relación:

Tabla no.9

ELEMENTO	PORCIENTO EN PESO
Cu	50.95
C	28.49

La tabla 10 se realizó con el análisis espectrográfico de la gráfica 9 y presenta resultados similares en proporción a los elemento con mayor índice en porcentaje en peso:

Tabla no. 10

ELEMENTO	PORCIENTO EN PESO
Cu	47.87
C	28.92

Con base a la caracterización de los elementos presentes sobre la superficie del electrodo podemos decir que la película negra es quizá una capa de carbón que se forma durante esta reducción. Para demostrar que el carbón generado de esta reacción es carbón grafito el cual envenena la superficie del electrodo durante la reducción del CO_2 se realizó un estudio más detallado a esta capa por medio de una microscopia de transmisión, la cual dió con precisión el tipo de carbón presente (no descartando que el carbón pudiera estar como un compuesto). La microscopia de transmisión se realizó en el Instituto de Física de Ciudad Universitaria, con el microscopio electrónico Jeol JEM-100 CX, mostrando la imagen de campo claro (ICC) en la figura 8.



Fig. 8 Imagen de Campo Claro (ICC) de una zona del electrodo afectada por el envenenamiento.

Esta ICC, corresponde a una de las zonas negras del electrodo (el electrodo fué una rejilla de Cu de 4mm \times 1" de 99.98% de pureza). Aquí se nota como en la superficie del electrodo se formó una capa no uniforme y asimétrica, la cual se degradaba con la fricción del haz de luz del microscopio sobre la zona de estudio del electrodo. Para evitar esta destrucción se le aplicó una capa de carbono, la cual no interfirió en los resultados. La figura 9 muestra el patrón de difracción (PD) de la ICC de la zona estudiada. Con este patrón de difracción se obtienen los datos para conocer el tipo de carbón.



Fig. 9 Patrón de Difracción de la ICC

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

Para conocer el tipo de carbón presente en el electrodo se utiliza la fórmula $Rd = \lambda L$, y se comparan los resultados obtenidos de las d 's experimentales con las d 's de literatura. La fórmula relaciona la longitud de onda (λ), la longitud de cámara del microscopio (L), la distancia interplanar (d) y el radio de los anillos del patrón de difracción (R), donde:

R = radios de los anillos medidos del patrón de difracción (cm)

d = distancias interplanares [experimentales y de literatura] (Å°)

λ = longitud de onda a 100 kV (0.037 Å°)

L = longitud de cámara del microscopio (76 cm)

Los resultados obtenidos de la medición del radio de los anillos de la figura 9 son:

R (cm)	d (Å°)
1.025	2.7434
1.25	2.2496
1.475	1.906
1.8	1.562
2.075	1.355
2.425	1.1596

Para obtener resultados más precisos se toma en otra zona del electrodo una ICC, mostrando el mismo tipo de impureza sobre su superficie, donde difiere un poco con la aparición de algunos filamentos, como se ve en la figura 10.



Fig. 10 ICC de la zona de envenenamiento en el electrodo.



Fig. 11 Patrón de Difracción (PD) de la ICC.

De esta ICC también se tomó un PD, mostrado en la figura 11, el cual se analizó como el anterior obteniendo los siguientes resultados:

R (cm)	d (Å°)
1.025	2.7434
1.25	2.2496
1.45	1.9393
1.75	1.6068
2.05	1.3717
2.45	1.1477

Comparando todos estos resultados con los d's de la literatura para distintos tipos de carbón, tenemos que el carbón presente en la superficie del electrodo y que genera un envenenamiento en el proceso de reducción del CO_2 mostrándose como una fina película de color negro es un carbón amorfo de tipo caoita de forma hexagonal con dimensiones espaciales de $a = 8.948$, $c = 14.078$ Å°, el cual se forma a partir de la fusión del carbón grafito.

Estos resultados fueron obtenidos de una rejilla de Cu expuesta en electrolisis durante 20 minutos, a -1.6 V vs SCE con flujo constante de CO_2 .

A continuación se presentan algunas de las **distancias** para diferentes tipos de carbon, reportadas en **literatura**:

Carbón (20H)

d Å°	l/o	hkl
2.184	8	1010
2.081	100	103
1.930	43	105
1.665	2	108
1.349	7	1012
1.159	1	117

Carbón grafito

d A°	Int	hkl
3.38	100	002
2.139	2	100
1.807	<1	102
1.681	4	004
1.234	3	110
1.1208	<1	201

Carbón Caoita

d A°	I/Io	hkl
2.94	20	210
2.28	60	205
1.983	20	306
1.910	20	401
1.496	20	227
1.370	20	228
1.184	40	427

VIII CONCLUSIONES

Mediante el análisis experimental, que se llevó a cabo para la realización de esta tesis y con los fundamentos teóricos de investigaciones anteriores, relacionados con la reducción del CO_2 con electrodos de cobre, como un material de alta eficiencia para este proceso, y de los cuales se han tomado muy en cuenta para la comparación de los resultados obtenidos en este trabajo; se llega a concluir que:

La reducción del cobre como primer elemento electrorreducido en la reacción, se lleva a cabo en el potencial de -0.3V , en la solución de KHCO_3 0.5M con diferente velocidad de barrido de potencial, con el cambio de solución a KHCO_3 0.5M + CuSO_4 $5 \cdot 10^{-4}\text{M}$ y siguiendo con el experimento a diferentes velocidades de barrido de potencial, el pico de corriente varía a un valor de -0.8V . Esto se debe a la variación del pH de la solución. Comparando estos valores, con los reportados en el uso de la técnica de voltametría con electrodo de disco rotatorio los valores se mantienen próximos a estos, siendo los valores de -0.25V a 200, 400, 600, 900 y 1600 rpm, y -1.2V a 200, 400, 600, 900 y 1600 rpm como segundo pico; usando la solución de KHCO_3 0.5M + CuSO_4 $5 \cdot 10^{-4}\text{M}$. Esto fue definido con el afán de no confundir los picos de corriente propios a la electrorreducción del CO_2 .

La reducción del CO_2 se lleva a cabo en el potencial de -1.0V , aunque en realidad no se pueda afirmar que la reducción de este fue observada, ya que el pico de reducción obtenido se encuentra en aproximadamente el mismo potencial al cual se lleva la reacción con burbujeo de N_2 y depósito de Cu . Lo que es indudable es que se está llevando a cabo el depósito de cobre sobre la superficie

del electrodo y tal vez esta depositación y reducción de cobre este generando una competencia de reacción a un potencial muy similar al del CO_2 y la cual no permita determinar su pico de reducción. Tal vez la reducción del CO_2 debería ser observada a un potencial más negativo y en el último de los casos deberían existir dos picos catódicos, uno que sea atribuido a la reducción de Cu y otro a la reducción del CO_2 . Como se ha mencionado existe la posibilidad de que ambos procesos ocurran a más o menos el mismo potencial, pero debido a la falta de equipo necesario para caracterizar los compuestos formados por la electrorreducción de CO_2 (cromatógrafo de gases y un patrón contra el cual comparar), no podemos afirmar que se haya podido reducir el CO_2 . Con el análisis de envenenamiento al electrodo de trabajo sólo podemos suponer que se está llevando a cabo la reducción de CO_2 ya que no se puede observar un envenenamiento cuando se hace burbujear N_2 , basándonos así en resultados obtenidos por investigaciones anteriores de Hori[14] las cuales generan de esta reducción los productos CH_4 y C_2H_4 como los de mayor cantidad.

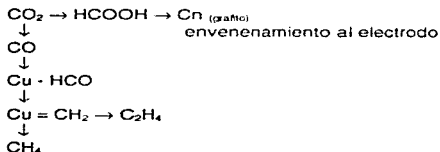
Debe de mencionarse que la electrodeposición de especies Cu^{2+} sobre la superficie del electrodo también de cobre, permiten tener una superficie más pura y de manera uniforme, hacen que la adsorción del CO_2 sobre esta superficie sea mayor, generando una electrocatálisis favorable para la generación de productos. Es muy importante mantener la temperatura de la solución usada para esta reducción cercana a los 0°C , para que así conjuntamente con la pureza, se llegue a tener una mayor eficiencia Faradaica y una menor densidad de corriente.

Se ha demostrado que el tiempo empleado para la electrorreducción del CO_2 es importante, ya que al dejar la reacción más de 15 minutos, comienza a generarse un cambio sobre la superficie del electrodo, que llegará a formar a mayor tiempo una película de color negro que hace que la reacción disminuya y propicie una menor cantidad de productos.

A potencial constante de -1.6 mV vs SCE en un tiempo ya mencionado de 15 minutos la formación de manchas blancas sobre los bordes del electrodo de trabajo, muestran el inicio del envenenamiento al electrodo. aunque algunos otros investigadores[13, 14, 15 y 18] señalan que este envenenamiento se lleva después de los 20 minutos de electrólisis.

Este depósito negro al cual nos referimos es un envenenamiento natural que sufre el electrodo por parte del CO_2 que se encuentra en la superficie de la celda, esta capa es una finísima película de carbón caoita que se forma muy probablemente de la reacción del electrodo con el CO_2 y también muy probable que sea contribuido con el carbón presente en la solución de KHCO_3 . Este análisis a sido muy completo gracias a estudios ya mencionados como la microscopia de barrido como la forma de caracterización de elementos y la microscopia de transmisión como el análisis preciso para determinar el tipo de carbón generado sobre la superficie del electrodo.

Es muy probable adoptar el mecanismo de reacción propuesto por DeWulf[13], el cual da de manora sencilla la forma en que se forman los productos y se lleva a cabo el envenenamiento del electrodo.



IX
BIBLIOGRAFIA

- [1]. Castellán, G.W., "Fisicoquímica" Addison-Wesley Iberoamericana, 2a Edición (1987).
- [2]. O. Solorza-Feria, N. Alonso-Avante, "Technical report no. 1, Project (MD-17)-Conacyt 3537E" period August 1 - December 13 (1996).
- [3]. Kissinger, P.T., "Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry" Kissinger, P.T. and Heinemann, W.R. (eds), Dekker, New York (1984).
- [4]. Mantel C.L., "Ingeniería Electroquímica" Revérte, Edición en español (1980).
- [5]. Atkins, P.W., "Fisicoquímica" Addison-Wesley Iberoamericana, 3a Edición (1991).
- [6]. Mac Caffrey, J.P., Baribeau, J.M., "A Transmission Electron Microscope (TEM) Calibration Standard Sample for All Magnification, Camera Constant, and Image/Diffraction Pattern Rotation Calibrations" Microsc. Res. Tech. 32 (1995).
- [7]. Kissinger, P.T., Heinemann, W.R., J. Chem. Educ., 60, 702. (1983).
- [8]. Mabbot, G.A., J. Chem. Educ., 60, 697, (1983).
- [9]. Hori, Y., Wakebe, H., Tsukamoto, T., Koga, O., Electrochimica Acta, 39, 11-12, 1833. (1994).
- [10]. Ikeda, S., Takagi, T., Ito, K., Bull. Chem. Soc. Jpn., 60, 2517, (1987).

- [11]. Hori, Y., Wakebe, H., Tsukamoto, T., Koga, O., Surface Science, 335, 258, (1995).
- [12]. Clavilier, J., Alabat, R., J. Electroanal. Chem., 330, 489, (1992).
- [13]. De Wulf, D.W., Jin, T., Bard, A.J., J. Electrochem. Soc., 136, 6, 1686, (1989).
- [14]. Hori, Y., Kikuchi, K., and Suzuki, S., Electrochimica Acta, 39, 17, 2495, (1994).
- [15]. Frese, K.W., Summers, D.P., and Kim, J.J., Private communication.
- [16]. Cook, R.L., MacDuff, R., and Sammells, A.F., J. Electrochem. Soc., (submitted).
- [17]. Lain, M.J., and Pletcher, D., Electrochim. Acta, 32, 99, (1987).
- [18]. Cook, R.L., Mac Duff, R.C., Sammells, A.F., J. Electrochem. Soc., 135, 1320, (1988).
- [19]. Cook, R. L., Mac Duff, R. C., Sammells, A. F., J. Electrochem. Soc., 2375, (1987).
- [20]. Hanawalt, "**Powder Diffraction File Inorganic Phases (search manual)**", International Center for Diffraction Data. (1989).